









METHOD OF REDUCING METAL CONTENT IN FLUOROELASTOMER

Patent number: WO9950319
Publication date: 1999-10-07
Inventor: KITAICHI MASANORI (JP); SOGABE TOSHIO (JP);
SOTA TOMIZO (JP); KISHINE MITSURU (JP);
MORIKAWA TATSUYA (JP); TANAKA YOSHIYUKI (JP)
Applicant: KITAICHI MASANORI (JP); SOGABE TOSHIO (JP);
SOTA TOMIZO (JP); DAIKIN IND LTD (JP); KISHINE
MITSURU (JP); MORIKAWA TATSUYA (JP); TANAKA
YOSHIYUKI (JP)
Classification:
- International: C08F14/18; C08F2/00; C08F6/00
- european: C08F6/22
Application number: WO1999JP01517 19990324
Priority number(s): JP19980077235 19980325; JP19990005877 19990112

Also published as:
 EP1097948 (A1)
 WO9950319 (A1)
 US6703461 (B1)

Cited documents:
 JP9500163
 WO9708239
 JP9183812
 JP51031789
 JP62285906
more >>

Abstract of WO9950319

A method of producing a fluoroelastomer reduced in the content of metallic ingredients; and a molded article comprising a fluoroelastomer sufficiently reduced in the content of metallic ingredients. The method comprises producing a fluoroelastomer without using a metal oxide through fluoromonomer polymerization, coagulation, and drying, wherein at least one of the starting materials excluding gaseous monomers contains substantially no metallic ingredients. The fluoroelastomer obtained by this method has a metal content of 50 ppm or lower.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 14/18, 2/00, 6/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/50319</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01517</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月24日(24.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/77235 1998年3月25日(25.03.98) JP 特願平11/5877 1999年1月12日(12.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中良幸(TANAKA, Yoshiyuki)(JP/JP) 北市雅紀(KITAICHI, Masanori)(JP/JP) 曾田富三(SOTA, Tomizo)(JP/JP) 森川達也(MORIKAWA, Tatsuya)(JP/JP) 曾我部利雄(SOGABE, Toshio)(JP/JP) 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD OF REDUCING METAL CONTENT IN FLUOROELASTOMER</p> <p>(54)発明の名称 含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法</p> <p>(57) Abstract A method of producing a fluoroelastomer reduced in the content of metallic ingredients; and a molded article comprising a fluoroelastomer sufficiently reduced in the content of metallic ingredients. The method comprises producing a fluoroelastomer without using a metal oxide through fluoromonomer polymerization, coagulation, and drying, wherein at least one of the starting materials excluding gaseous monomers contains substantially no metallic ingredients. The fluoroelastomer obtained by this method has a metal content of 50 ppm or lower.</p>		

(57)要約

含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの金属成分含有量を低減化する方法を提供し、さらに、金属成分含有量が十分に低減された含フッ素エラストマーからなる成形品を提供すること。金属酸化物を用いない含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いるガス状のモノマーを除く原材料のうち少なくとも1つの原材料を、実質的に金属成分を含まない原材料とする含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法、およびこれによりえられる金属含有量が50ppm以下の含フッ素エラストマー。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	US	米国
CH	スイス	IN	インド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー		ジンバブエ
CY	キプロス	KP	北朝鮮	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KR	韓国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ			PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

明 細 書

含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法

技術分野

本発明は、金属含有量を低減させた含フッ素エラストマーをうる方法に関し、さらに、かかる方法によってえられる含フッ素エラストマーとその含フッ素エラストマーを含む組成物、および当該組成物からなる成形品に関する。

背景技術

従来から、含フッ素樹脂（プラスチック）に関しては、クリーン度の厳しい要求のある半導体製造プロセスにおいて、薬液の配管、角槽、シリコンウェハのバスケットなど、半導体製品に直接的に影響を与える重要な部位に、しかも大量に用いられてきたため、含フッ素樹脂の金属成分含有量、T O C（全有機炭素）およびパーティクルの含有量を低減させることが積極的に行なわれている。

また、主としてビニリデンフルオライド（V d F）単位またはテトラフルオロエチレン（T F E）単位などからなる含フッ素エラストマーに関しては、フッ素ゴムと称されるようにゴムの分野の用途や処理が適用され、加硫も含め含フッ素樹脂の分野と取り扱い方が大きく異なっている。実際に加硫用組成物として用いるばあいには充填材、加硫剤、加硫促進剤、受酸剤などが配合されるため、しかも、ゴム材料については、主な用途がシール材であり、薬液の配管や角槽、バスケットなどと異なり、

極くわずかな接触部位に用いられてきたため、特に含フッ素エラストマーそのものの純度や不純物の存在が問題となることはほとんどなかった。

一方、含フッ素エラストマーは、優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を有するという点から、近年、半導体製造の分野において過酷な環境下において用いられる半導体製造装置用シール材として注目されている。

しかし、半導体製造の分野では高集積化および歩留まりの向上による半導体チップのコストダウンが急激に進んでおり、これにともない半導体製造装置に用いられるシール材に対しても、金属成分、T O C およびパーティクルを含まないこと、また半導体製造装置中にこれらを放出しないこと（いわゆる「クリーン化」）が強く要請されるようになり、シール材を各種溶剤で洗浄するという従来の方法だけでは不十分となってきた。

そこで、たとえば特公昭 5 9 - 4 6 9 8 5 号公報には、加硫剤としてパーオキサイドを用い、かつ受酸剤として用いる金属化合物を配合せずに含フッ素エラストマーを含む組成物を成形してなるシール材が、特表平 9 - 5 0 0 1 6 3 号公報には、無機受酸剤である金属酸化物を用いず、有機受酸剤を用いた組成物を成形してなるシール材が開示されている。しかし、こうした加硫時の手当だけではこれらのシール材に用いられている含フッ素エラストマーの金属含有量は充分には低減されず、また、これらシール材の使用方法も、重量減少を引き起こすプラズマ雰囲気下であったり、ゲートバルブに代表される開閉動作によりシール材自身に摩耗が起こる環境であったり、含フッ素エラストマーの内部に含まれる金属に対し

ても対策が必要となってきた。

さらに、特表平 9 - 5 0 0 1 6 3 号公報記載の技術によれば、含フッ素エラストマーを含む組成物を成形してなるオーリングから、オーリングを常法で製造した後に特定の方法で金属成分を抽出することにより、金属含有量の少ないオーリングをえようとしている。しかし、こうした余分な工程を追加しても、含フッ素エラストマーそのものは従来法によって製造されていることから、もともと絶対的に存在する金属成分含有量が多く、結果的に十分な低減は達成されない。

一方、特表平 8 - 5 0 6 6 0 4 号公報記載の技術によれば、加硫を金属化合物を用いず電子線を照射することにより行なっているが、この加硫物には依然として凝析剤に起因すると思われる金属成分が 1 0 0 p p m のオーダーで含まれている。

すなわち、従来の含フッ素エラストマーは、製造の際に重合開始剤、凝析剤などとして金属化合物を用いるために、金属成分を本質的に含有しうる。また、かかる含フッ素エラストマーを用いてなるシール材は、製造の際に、さらに加硫剤、加硫促進剤、受酸剤、充填剤などとして金属化合物を用いるため、金属成分を含有し、さらにその表面にはパーティクルが存在することになる。

また、従来の金属成分含有量の評価は特定の溶出（抽出）条件下での溶出量で行なっているため、処理条件が異なれば、溶出量も大きく異なってくるのが現状である。

したがって、あらゆる環境や処理に対応できる、本質的に内部から金属成分が低減された含フッ素エラストマー、ならびに金属成分含有量が十分に低減された含フッ

素エラストマーからなるシール材はえられていないのが現状である。

叙上の事実に鑑み、本発明の目的は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの金属成分含有量を内部から本質的に低減化する方法を提供し、さらに、結果として金属成分含有量が十分に低減された含フッ素エラストマーからなる成形品、特にシール材を提供することにある。

発明の開示

本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーを乳化重合させる際に金属化合物を配合しない含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、金属化合物を用いない含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いるガス状のモノマーを除く原材料のうち少なくとも1つの原材料を、実質的に金属成分を含まない原材料とする含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

このばあい、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が重合媒体用の水であるのが好ましい。

また、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が凝析用の凝析剤であるのが好ましい。

また、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が凝析してえられる含水含フッ素エラストマーから水分を分離する際に添加する該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤であるのが好ましい。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、乳化液を弱アルカリ性に保持して含フッ素エラストマーの乳化重合を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を濾過して汚染物質を除去したのちに凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、金属元素を含まない酸を用いて含フッ素エラストマーの乳化分散液の凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーに、該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマー、または該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離してえられるエラストマー凝析物を、清浄なガスを用いて乾燥させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、エラストマー凝析物と接触する部分がフッ素樹脂製フィルムまたはポリエチレン製フィルムをラミネートし

た容器、フッ素樹脂製容器およびポリエチレン樹脂製容器を用いる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は前記方法のうち少なくとも2つの方法からなる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

また、本発明は、金属化合物を用いない含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーの重合、凝析および乾燥に用いるすべての原材料に実質的に金属成分を含まない原材料を用い、乳化液、乳化分散液および凝析後の含水含フッ素エラストマーと接触する部分がフッ素樹脂またはポリエチレン樹脂で作製されているかまたはライニングされている装置を用い、かつ乾燥を清浄なガスを用いて行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

本発明は、金属含有量が50ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは1ppm以下の含フッ素エラストマーに関する。

また、本発明は前記方法の1つまたは2つ以上を組合せてえられる金属含有量が50ppm以下、好ましくは10ppm以下の含フッ素エラストマーにも関する。

このばあい、含フッ素エラストマーが、テトラフルオロエチレン40～90モル%、式(1)：



(式中、 R_1 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～12でかつ酸素原子を1～3個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル1.0～6.0モル%、および硬

化部位を与える単量体 0 ～ 5 モル % からなるのが好ましい。

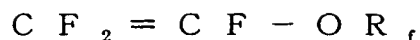
また、前記含フッ素エラストマーが、ビニリデンフルオライド 30 ～ 85 モル %、ヘキサフルオロプロピレン 15 ～ 40 モル % およびテトラフルオロエチレン 0 ～ 30 モル % からなるのが好ましい。

また、前記含フッ素エラストマーが、ビニリデンフルオライド 10 ～ 90 モル %、式 (1) : $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OR}_f$ (式中、 R_f は前記と同様。) で表されるパーフルオロビニルエーテル 10 ～ 40 モル % およびテトラフルオロエチレン 0 ～ 80 モル % からなるのが好ましい。

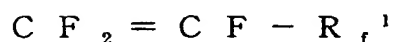
また、前記含フッ素エラストマーが、ビニリデンフルオライド 40 ～ 90 モル %、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) 3 ～ 35 モル %、ヘキサフルオロプロピレン 0 ～ 25 モル %、テトラフルオロエチレン 0 ～ 40 モル %、および硬化部位を与える単量体として含ヨウ素モノマー (IM) 0.005 ～ 1.5 モル % からなるのが好ましい (WO 96 / 17877 パンフレット参照)。ここで、含ヨウ素モノマーとしては、式 (4) : $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、 m は 1 ～ 5 の整数であり、 n は 0 ～ 3 の整数である。) で表わされるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルを好ましく用いることができる。

また、前記含フッ素エラストマーが、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 40 ～ 90

0 モル %、式 (1) :



(式中、 R_f は前記と同様。) で表わされるパーフルオロビニルエーテル 10 ~ 60 モル %、および硬化部位を与える単量体 0 ~ 5 モル % からなり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 85 ~ 100 モル %、式 (2) :



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基)) 0 ~ 15 モル % からなるのが好ましい。

また、前記した各含フッ素エラストマーが、末端および / または側鎖にヨウ素および / または臭素を有するポリマー鎖を含むのが好ましい。

また、前記含フッ素エラストマーが、ニトリル基を含むのが好ましい。

また、本発明は、前記含フッ素エラストマーを含む組成物にも関する。

さらに、本発明は、前記組成物からなる成形品にも関する。

本発明は金属含有量が 50 ppm 以下、好ましくは 10 ppm 以下の成形品にも関する。

前記成形品は、半導体製造装置用シール材であるのが好ましい。

本発明はまた、含フッ素ポリマーの製造において、重合用原材料および生成物と接触する部分がフッ素樹脂でライニングされた装置を用いる含フッ素ポリマーの金属含有量低減化方法に関する。

このばあい、フッ素樹脂でライニングされた装置が、重合槽およびそれに付属する攪拌翼、邪魔板などの重合装置、凝析装置、洗浄装置、乾燥装置、およびこれらの配管類であるのが好ましい。

また、フッ素樹脂がテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）であるのが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明による含フッ素エラストマーの製造方法の工程を説明するためのフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法の基礎となる含フッ素エラストマーの製造方法の各工程を説明するためのフローチャートを図1に示す。以下に、図1に示す含フッ素エラストマーの製造工程の順序にしたがって、本発明の方法を説明する。

まず、本発明にもとづく含フッ素エラストマーの製造においては、含フッ素モノマーを乳化重合させる際に金属化合物を配合しない。

すなわち、本発明は、含フッ素モノマーを乳化重合させる際に金属化合物を配合しない含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法に関する。

従来の含フッ素エラストマーの製造方法においては、原材料として、過硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄などの重合開始剤など、金属原子を含むものが通常用いられていたため、えられる含フッ素エラストマ

一中に金属成分が含まれていた。そこで、本発明においては、特に前記課題を解決するため、全ての原材料に金属原子を含まない化合物を用い、さらに、少なくとも1つの原材料として、「実質的に金属成分を含まない原材料」を用いることを特徴とする。

本発明において、「実質的に金属成分を含まない」とは、金属化合物を用いないことは当然であるが、不純物としても金属化合物を徹底的に排除したものをいう。具体的には、原材料の金属成分含有量が20ppb以下、好ましくは10ppb以下であることをいう。

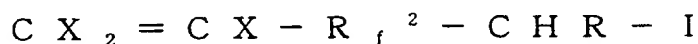
ここで、本発明においていう金属成分とは、後述する方法により測定されるNa、K、Fe、Ni、Al、Cu、Cr、Zn、CaおよびMgをいう。

本発明においていう原材料とは、含フッ素モノマー、水、乳化剤、ヨウ素化合物などの連鎖移動剤、重合開始剤、アンモニアなどのpH調整剤、凝析剤などをいう。なかでも、含フッ素モノマー、乳化剤、ヨウ素化合物、重合開始剤、凝析剤については、金属をその構成する原子に含まないものを用いるのが重要である。

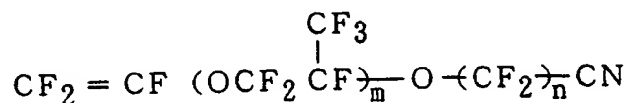
本発明において用いる含フッ素モノマーは、従来から用いられているものであればよいが、えられる含フッ素エラストマーの安定性、非汚染性という点から、テトラフルオロエチレン(TFE)、ビニリデンフルオリド(VdF)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)および式(1): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f$ (式中、 R_f は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、または酸素原子を1~3個含む炭素数3~12のパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表わされるパーフルオロビニルエー

テルであるのが好ましい。

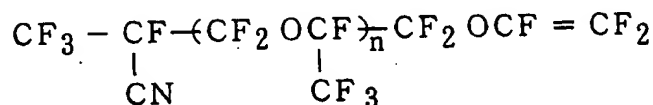
また、本発明の効果およびエラストマーの性質を損なわない範囲であれば、その他のモノマーを含んでいてもよい。その他のモノマーとしては、たとえば、硬化性を付与するプロピレン（Pr）、圧縮永久歪性を付与する式（４）： $I(CH_2CF_2CF_2O)_m[CF(CF_3)CF_2O]_nCF=CF_2$ （式中、 m は１～５の整数であり、 n は０～３の整数である。）で表わされるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、また、特開平７－３１６２４６号公報に記載されている式（５）：



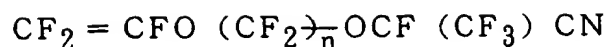
（式中、 X は水素原子、フッ素原子またはメチル基、 R は水素原子またはメチル基、 R_1^2 は１個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロアルキレン基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキレン基）で示されるヨウ化オレフィンなども使用できる。そのほか $CF_2=CHI$ 、パーフルオロ（５－ヨード－３－オキサ－１－ペンテン）などがあげられる。また、耐熱性を向上するために次に示すような官能基含有モノマーもあげられる。



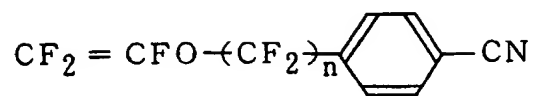
（式中、 m は０～５、 n は１～３）



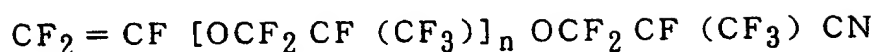
（ n は１～４）、



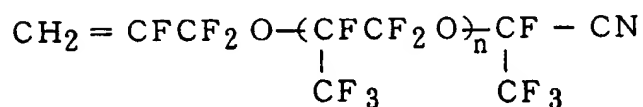
(n は 2 ~ 5)、



(n は 1 ~ 6)、



(n は 1 ~ 2)、または



具体的に好ましいモノマーの組み合わせとしては、TFE / PAVE、VdF / HFP、VdF / TFE / HFP、VdF / PAVE / TFE、VdF / PMVE、VdF / HFP / PMVE、VdF / TFE / PMVE、VdF / PMVE / HFP / TFE および TFE / Pr / その他の単量体があげられる。TFE / PAVE のばあいの組成としては、40 ~ 90 / 10 ~ 60 (モル%) であるのが好ましく、VdF / TFE / HFP のばあいの組成としては、30 ~ 85 / 0 ~ 30 / 15 ~ 40 (モル%) であるのが好ましく、VdF / PAVE / TFE のばあいの組成としては、10 ~ 90 / 10 ~ 40 / 0 ~ 80 (モル%) であるのが好ましい。また、VdF / PMVE のばあいの組成としては、65 ~ 90 / 10 ~ 35 (モル%)、VdF / HFP / PMVE のばあいの組成としては、65 ~ 90 / 3 ~ 25 / 3 ~ 25 (モル%)、VdF / TFE / PMVE のばあいの組成としては、4

組成としては、65～90／3～25／3～25（モル％）、
VdF／TFE／PMVEのばあいの組成としては、40～80／3～40／15～35（モル％）、VdF／
PMVE／HFP／TFEのばあいの組成としては、40～80／3～25／3～25／3～40（モル％）であるのが好ましい。また、TFE／Pr／その他の単量体のばあいの組成としては、40～70／30～60／0～20（モル％）であるのが好ましい。

また、本発明に用いる含フッ素エラストマーとしては、シール性やクリーン性が要求される各種成形品の成形に好適に用いられる成形用材料として特願平9-304684号明細書に記載されている含フッ素多元セグメント化エラストマーであってもよい。具体的に好ましいモノマーの組み合わせとしては、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントとして、具体的に好ましい組成としては、たとえばTFE／PAVE／硬化部位を与える単量体（45～90／10～50／0～5。モル％、以下同様）があげられ、さらに好ましい組成は45～80／20～50／0～5、特に53～70／30～45／0～2であり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントとして、具体的には、

（1）VdF／TFE（0～100／100～0）、特にVdF／TFE（70～99／30～1）、PTFEまたはPVdF；

（2）エチレン／TFE／HEP（6～60／40～81／1～30）、3，3，3-トリフルオロプロピレン-1，2-トリフルオロメチル-3，3，3-トリフルオロプロピレン-1／PAVE（40～60／60～4

0) ;

(3) T F E / C F ₂ = C F - R_f¹ (非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、C F ₂ = C F - R_f¹ が 15 モル % 以下) ;

(4) V d F / T F E / C T F E (5 0 ~ 9 9 / 3 0 ~ 0 / 2 0 ~ 1) ;

(5) V d F / T F E / H F P (6 0 ~ 9 9 / 3 0 ~ 0 / 1 0 ~ 1) ;

(6) エチレン / T F E (3 0 ~ 6 0 / 7 0 ~ 4 0) ;

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E) ;

(8) エチレン / C T F E (3 0 ~ 6 0 / 7 0 ~ 4 0)
などがあげられる。

本発明において用いる水は、金属含有量が前記範囲にあるものであればよいが、なかでも、金属および T O C 含有量が非常に少ない超純水を用いるのが好ましい。

本発明において用いる「実質的に金属成分を含まない」水は、たとえば逆浸透膜 (R O) 、限外濾過 (U F) 、マイクロフィルター (M F) などの膜分離法やイオン交換樹脂、活性炭吸着、U V 酸化などの従来公知の方法を、多段利用も含めた連続プロセスとして用いることにより製造することができる。

超純水製造方法の一例としてはつぎのプロセスがあげられる。

① 前処理システム (工業用水、地下水 → 前処理水) :
これは除濁および一次滅菌のために行なう。手段としては、凝析沈殿、凝集濾過、活性炭吸着、マイクロフィルター (M F) を用いる。

② 一次純水システム (前処理水 → 一次純水) : これは

脱塩のために行なう。手段としては、大半の溶解塩、有機物、微粒子および生菌の除去のために逆浸透（RO）を用い、精密脱塩のためにイオン交換樹脂を用いる。

③サブシステム（一次純水→超純水）：これは一次純水中のイオンおよび微粒子の除去ならびに殺菌のために行なう。手段としては、有機物を分解するためにUV酸化を用い、コロイド状物質および高分子物質除去のために限外濾過（UF）を用い、精密脱塩のためにイオン交換樹脂を用いる。

本発明において用いる乳化剤としては金属原子を含まないものであれば特に制限はなく、たとえば、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が好ましい。

具体的には、たとえば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COONH}_4$ （ $n = 7 \sim 8$ ）、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COONH}_4$ （ $n = 6 \sim 8$ ）、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ などがあげられる。

乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05～10重量％であるのが好ましく、特に0.2～5.0重量％であるのが好ましい。

本発明において連鎖移動剤として用いるヨウ素化合物としては、金属原子を含まず、たとえば、1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロパーフルオロペンタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキ

サン、1, 8-ジヨードパーフルオロパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンなどがあげられ、それぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができるが、なかでも1, 4-ジヨードパーフルオロブタンを用いるのが好ましい。ヨウ素化合物の使用量は、ポリマーの分子量に影響するが、通常ポリマーの0.01～5重量%であればよい。

本発明において、常温・常圧でガス状のモノマー（たとえば、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルなど）だけを用いて重合するときには、従来どおりに、純水、乳化剤を仕込み、脱酸素処理をしたのち、必要なガス状モノマーを仕込めばよいが、常温・常圧で液状のモノマー、特にパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）として、たとえば、式(3)：
$$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$$
で表される含フッ素モノマーを用いて重合するときには、まず、含フッ素モノマー、そのほかのモノマー、純水、乳化剤、連鎖移動剤としてのヨウ素化合物などを混合してあらかじめ乳化液をうるのが好ましい。このとき、予備乳化を行なったのちに強制的に高圧で乳化を行なうのがより好ましい。

つぎに本発明においては、含フッ素モノマーの重合を行ない、乳化分散液を製造する。

用いる重合開始剤としては、金属原子を含まないものであれば特に制限はなく、たとえば、有機および無機の

過酸化物ならびにアゾ化合物があげられる。典型的なものとしては、過硫酸塩、過酸化カーボネート、過酸化エステルなどがあり、なかでも過硫酸アンモニウム（APS）を用いるのが好ましい。また、APSは単独で用いてもよいが、サルファイト、亜硫酸塩などの還元剤（金属原子を含まない）と組み合わせて用いてもよい。

また、このとき、乳化液を弱アルカリ性に保持して含フッ素モノマーの乳化重合を行なうことにより金属成分の混入を防ぐことができる。

したがって本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、乳化液を弱アルカリ性に保持して含フッ素モノマーの乳化重合を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

特に含フッ素モノマーを乳化重合させて含フッ素エラストマーを製造するばあい、重合中にフッ素イオンが発生し、重合装置の金属成分の溶出を促進させ、ポリマーに混入し、汚染するという可能性がある。

そこで、本発明においては、重合中に発生したフッ素イオンを中和するために、乳化液を弱アルカリ性に保持して含フッ素モノマーを乳化重合する。

乳化液を弱アルカリ性に保持する方法としては、金属化合物を用いないという点から、アンモニア水、炭酸アンモニウムなどのアンモニア化合物をpH調整剤として添加する方法があげられる。

ここで、「弱アルカリ性」とは、pH 7～10程度であることをいう。

なお、pH調整剤は、乳化液を製造する際に含フッ素モノマーなどの成分と同時に混合すればよい。

本発明においてモノマーを組み合わせる用いるばあい、特にテトラフルオロエチレンとパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の混合ガスを用いるばあい、カルプ（G. H. Kalb）ら、アドバンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ（Advances in Chemistry Series）129, 13（1973）に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、この点から、重合圧力はできる限り低く抑えるのが好ましい。

重合温度としては、通常乳化重合にて採用される温度であればよいが、ポリマーラジカルの安定性という点から、5～100℃であるのが好ましい。

また、重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、7 MPaより低い。重合圧力が高いほど重合速度が大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.1 MPa以上であるのが好ましい。

また、重合槽およびそれに付属する攪拌翼、邪魔板などの重合装置、凝析装置、洗浄装置、乾燥装置、これらの配管等の内面、特に乳化液やポリマー（含水ポリマー、含溶剤ポリマー、乾燥ポリマー）と接触する部分には、金属成分の溶出を抑えるという点から、フッ素樹脂、特にテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）をライニングするのが好ましい。ライニングする方法としては常法であってよい。また、このばあいは、弱アルカリ性に調整するために添加するアンモニア化合物などのpH調整剤の除去が不要となるメリットがある。

つぎに、本発明においては、前述のように乳化重合してえられる乳化分散液を凝析工程に供し、含水含フッ素エラストマーを製造する。

ここで本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、凝析剤として金属元素を含まない酸を用いて含フッ素エラストマーの乳化分散液の凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

本発明において用いる凝析剤としては、金属原子を含まない従来のものであれば特に制限はなく、たとえば、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの一般的な酸類があげられるが、汎用性や高純度化が可能なこと、使用量という点から、塩酸、硝酸、硫酸を用いるのが好ましい。

さらに、本発明においては、前記「実質的に金属成分を含まない」凝析剤のなかでも、半導体製造に用いられる高純度グレードの酸を用いるのが好ましい。

これにより、ポリマー中にとり込まれる金属分量を抑えることができるという効果がえられる。

なお、生産性の点で劣るものの、含フッ素エラストマーの乳化分散液の凝析法として凍結凝析法も採用することができる。

ここで、本発明においては、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析工程に供する前に、前記乳化分散液から汚染物質を除去（汚染物質除去工程）したのちに凝析を行なうことにより含フッ素エラストマーを製造するのが好ましい。

したがって本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液から汚染物

質を除去したのちに凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

含フッ素エラストマーの製造においては、凝析工程を行なったのちに洗浄などにより汚染物質を除去するのは効率に劣り、實際上困難である。したがって、凝析工程の前に洗浄を行なうことにより汚染物質を除去するのが好ましい。

ここでいう汚染物質とは、金属成分だけではなく、重合開始剤、pH調整剤、原料モノマー、乳化剤などおよびこれらの残渣、原料モノマーの低分子重合体などをいう。金属成分だけではなく、前記残渣をも除去するのは、凝析工程における酸類の使用量を低減すること、および凝析したエラストマーの洗浄工程を省略するためである。酸類を含有した含水含フッ素エラストマーを粉碎するためには、金属などの粉碎力のある刃物を用いる必要があり、これにより、金属分が溶出し、混入するためである。

汚染物質を除去する方法としては、半透膜による濾過洗浄により行なうのが好ましい。具体的には、含フッ素エラストマーの乳化分散液を濾過して濃縮したのち、超純水などにより希釈し、かかる濃縮および希釈を繰り返せばよい。

濾過を行なう手段としては、特にセラミックフィルター、などの半透膜などの金属成分が溶出しにくい手段があげられる。これにより、良好な洗浄効果がえられる。

つぎに、本発明においては、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーに、該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離させる(水分分離工程)。

したがって、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーに、該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤（以下、単に「非水溶性溶剤」ともいう）を添加して水分を分離させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

本発明の方法においては、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析して含水含フッ素エラストマーをうる方法は、凝析剤として前述のものをを用いるほかは従来の処理法により行なえばよいが、えられた含水含フッ素エラストマーを従来のようにそのまま乾燥させると、含水含フッ素エラストマーの水分中に含まれうる金属成分、T O C、パーティクル、凝析剤などがエラストマー中に残りうるため、本発明においては、乾燥するまえに含水含フッ素エラストマーから水分を分離する。

本発明においては、含水含フッ素エラストマーから水分を分離する方法としては、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーに、該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加することにより行なう。さらに、この操作は繰り返して行なうことにより効果が大きくなる。

かかる非水溶性溶剤としては、たとえば、1，1－ジクロロ－1－フルオロエタン（H C F C－1 4 1 b）、1，1，1，2，2－ペンタフルオロ－3，3－ジクロロプロパン（H C F C－2 2 5 c a）、1，1，2，2，3－ペンタフルオロ－1，3－ジクロロプロパン（H C F C－2 2 5 c b）、パーフルオロヘキサン、パーフル

オロ（１－クロロ－４－ヒドロブタン）などがあげられ、なかでも、後の除去の容易性から H C F C - 1 4 1 b を用いるのが好ましい。また、この溶剤も金属成分を含まないことが重要である。これにより、水溶性物質の除去が可能となるという効果がえられる。

つぎに、本発明においては、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマー、または該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離してえられるエラストマー凝析物を、清浄なガスを用いて乾燥させる（乾燥工程）。すなわち、本発明は、含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーを、清浄なガスを用いて乾燥させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

従来の含フッ素エラストマーの製造においては、含水含フッ素エラストマーを乾燥させる際、通常 of 空気を用いている。しかし、通常 of 空気には、S i O₂、金属などのパーティクルが含まれているため、乾燥後の含フッ素エラストマーの表面に前記パーティクルが付着してしまう。そこで、本発明においては、清浄ガスを用いて含フッ素エラストマーを乾燥させる。また、減圧して乾燥するのが好ましい。

本発明における清浄ガスとは、0.2 μm 以上のパーティクルが 1 0 0 0 0 個以下、好ましくは 1 0 0 個以下であるガスをいう。

ここで用いることのできるガスの種類としては、特に制限はなく、たとえば、空気、チッ素、アルゴンなどの

不活性ガスなどがあげられるが、通常の空気中に含まれるT O C源やアンモニア化合物を取り除くという点から、ケミカルフィルターにて処理した空気、または窒素ガスやアルゴンガスを用いるのが好ましい。

また、清浄ガスをうる方法としては、通常用いられるP T F E製フィルターやH E P Aフィルターを用いるのが一般的である。

これにより、パーティクルの削減や金属含有量の低減を図ることができるという効果がえられる。

上述のように、本発明においては、前述したそれぞれ1つの方法によって含フッ素エラストマーの金属含有量を低減量は異なるものの低減化することができるが、2つ以上の方法を適宜組み合わせることにより、さらに金属含有量を低減させることができ、かつ金属含有量の低減化をより確実に達成することができる。すなわち本発明は、前記含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法のうち少なくとも2つの方法からなる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法にも関する。

金属含有量が1 p p m以下というように非常に低減化された含フッ素エラストマーを製造するためには、図1に示すすべての工程を金属の混入を防ぐという一貫した思想で設計する必要がある。特に好ましい例としては、すべての工程において用いる原材料はすべて金属を構成元素として含まない化合物とし、特にポリマーと接触の多い、純水や凝析剤には高純度に精製されたものを使う。また、重合工程、凝析工程においては、乳化液や含水ポリマーが接する部分をフッ素樹脂P F Aにてライニングし、金属の混入を抑える。また、乾燥工程においてもポ

リマーが接触する部分をフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂製のトレイにすることで金属含有を防ぐことができる。また、乾燥には、パーティクルを含まないクリーンなエアーや不活性ガスを用いることなどがあげられる。

またこのようにして得られたクリーンな含フッ素エラストマーを非常に金属含有量の少ない充填剤を配合して得られるフッ素ゴム成形品は、成形品自体としても非常に金属含有量が低減されており、半導体シール材として従来にない非汚染性を示す。

かくして、えられる含フッ素エラストマーの金属含有量を50ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらには1ppm以下とすることができる。すなわち本発明は、金属含有量が50ppm以下、好ましくは10ppm以下の含フッ素エラストマーにも関する。ここで注意すべきことは、本発明では含フッ素エラストマーに含まれる金属成分量を問題としており、従来の評価である溶出（抽出）液中の金属成分含有量（溶出量）ではないことである。たとえば溶出量で評価するばあい、含有量が多くても溶出条件によって溶出量が少なくなることがあり、そのばあい使用環境が変われば溶出量が増加することもある。このように溶出量での評価はクリーン化を正しく表わしていない。一方、含有量で評価したばあい、含有量以上の溶出は生じず、あらゆる状況において適正な評価ができる。

さらに本発明は、前述のようにしてえられる含フッ素エラストマーを含む組成物にも関する。このばあい、本発明の方法によりえられた金属成分含有量の低減化された含フッ素エラストマーとともに用いるほかの成分とし

ては、えられる成形物の金属成分含有量、表面のパーティクル数、TOCが増加しないように、金属原子を含まないものであるのが好ましい。

ほかの成分としては、加硫剤、加硫促進剤、充填材などがあげられる。

加硫剤としては、ヨウ素または／および臭素を有するエラストマーの場合、たとえばジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ｔ-ブチルクミルパーオキサイド、ｔ-ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキサイド、 α , α' -ビス(ｔ-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物；ニトリル基を有するエラストマーの場合、たとえば、2,2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの2官能化合物などがあげられる。

また、加硫促進剤としては、ヨウ素または／および臭素を有するエラストマーの場合、たとえば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、

トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレートなどの多価アリル化合物、含フッ素トリアリルイソシアヌレート、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=2\sim6$)で示されるビスオレフィンなどの含フッ素多官能オレフィン化合物などがあげられる。なかでも、加硫性、えられる加硫物の物性面という点から、トリアリルイソシアヌレート、含フッ素トリアリルイソシアヌレート、またはこれらの併用系を用いるのが好ましい。

また、充填材としては、たとえば、カーボンプラック（特に黒鉛化カーボンプラック）や酸化ケイ素、酸化チタンなどの無機フィラー、フッ素樹脂などの有機フィラーなどがあげられる。なかでも、クリーン性という点から、黒鉛化カーボンプラック、高純度合成石英シリカ、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いるのが好ましい。

前記組成物は、各成分を常法によって混合することによりえられる。また、加硫については、常法により行なえばよい。

半導体関連製造装置などの非汚染性を強く求められる用途の場合、架橋剤などを添加せずに高エネルギー線架橋をするのが好ましい。架橋源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線などの放射線、電子線、紫外線などが用いられる。

予備成形体に照射される高エネルギー線は、たとえば電子線の場合、照射線量は5～500 kGyが好ましく、さらに好ましくは10から300 kGyである。5 kGyより少ないと放射線の照射による機械的強度の改善が不十分となり、500 kGyより多いとポリマーの崩壊が進行し、分子間結合が一部切断されて、成形体の機械

的強度が低下する。また機械的強度の改善のためには線量率は500 kGy/h以上が好ましく、さらに好ましくは1000 kGy/h以上が良い。

つぎに、本発明による含フッ素エラストマーと前記成分を含む組成物は、常法により、半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置用の部品、たとえばオーリング、角ーリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシールなどのシール材、チューブ、ホース、各種ゴムロール、ダイアフラムなどに成形することができる。すなわち、本発明は、これら成形品にも関する。また、ライニング、コーティングとしても適用することができる。前記組成物は、金属成分含有量が低減化されており、かつTOCおよびパーティクル数も低減化されているため、えられる成形物は、各種半導体製造装置などに好適に用いることができる。

なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

具体的には、次のような半導体製造装置が例示される。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置
ウェットエッチング装置
アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置
UV/O₃洗浄装置
イオンビーム洗浄装置
レーザービーム洗浄装置
プラズマ洗浄装置
ガスエッチング洗浄装置
抽出洗浄装置
ソックスレー抽出洗浄装置
高温高圧抽出洗浄装置
マイクロウェーブ抽出洗浄装置
超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー
コート・デベロッパ

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成膜装置

CVD装置
スパッタリング装置

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置
イオン注入装置

以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに制限される物ではない。

実施例 1

(1) 原材料選定工程

以下に、各成分として用いたものを以下に示す。また、これらの金属成分含有量を表 1 に示す。

含フッ素モノマー A : テトラフルオロエチレン (TFE)

含フッ素モノマー B : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ で示されるパーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE)

含ヨウ素モノマー : $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (IM)

ヨウ素化合物 : 1,4-ジヨードパーフルオロブタン (DI)

乳化剤 : パーフルオロオクタン酸アンモニウム。乳化剤中の金属成分含有量は、Fe : 8100 ppb、Na : 600 ppb、K : 200 ppb であった。

重合開始剤 : 過硫酸アンモニウム (APS)

pH 調整剤 : 炭酸アンモニウム

凝析剤 : 塩酸 (MERCK 社製の半導体グレード HCl、Suprapur)。HCl 中の金属成分含有量は、Fe : 4 ppb、Na : 4 ppb、K : 1 ppb であった。

非水溶性溶剤 : 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFCl-141b)。HCFCl-141b 中の金属成分含有量は、Fe : 3 ppb、Na : 1 ppb 以下、K : 2 ppb 以下であった。

純水 : 前述した方法によりえたもの。純水中の金属成分含有量は、Fe : 2 ppb、Na : 0.7 ppb、K : 0.2 ppb 以下であった。

(2) 乳化液製造工程 1 (予備乳化)

純水 2540 g、乳化剤 (パーフルオロオクタン酸アンモニウム) 114 g、含フッ素モノマー (PAVE) 2284 g、含ヨウ素モノマー (IM) 22.7 g、pH調整剤 (炭酸アンモニウム) 12.7 g、ヨウ素化合物 (DI) 3.5 g を 5 リットルの PFA 製ビーカーに入れ、乳化機 (ヤマト科学 (株) 製の ULTRA-DISPERSER MODEL LK-41) を用いて、60 秒間混合し、体積平均粒径 $2 \mu\text{m}$ に乳化させた予備乳化液をえた。

(3) 乳化液製造工程 2 (強制乳化)

えられた予備乳化液を、直ちに、強制乳化機 (マイクロフルーイディクス インターナショナル コーポレーション (Microfluidics International Corporation) 社製の Microfluidizer Models M-210E/H) を用い、乳化圧力 $1000 \text{ kgf/cm}^2 \text{ G}$ で乳化し、乳化液をえた。

ここで、乳化液の乳化粒径を日機装 (株) 製の粒度分析計 UPA9340 を用いて測定したところ、体積平均粒径は 181 nm であった。また、体積平均粒径と乳化液中に含まれる PAVE の量とから計算できる水 1 ml 当たりの粒子数は 1.55×10^{14} 個であった。乳化液の pH は 8.9 であった。

(4) 乳化重合工程

内容量 6000 ml のステンレススチール製の耐圧反応槽にえられた乳化液 4350 g と亜硫酸アンモニウム (水和物) 6.6 g を入れ、内部空間をチッ素ガスで充

分置換したのち、攪拌下、 15°C にして真空引きし、含フッ素モノマー（TFE）のガスで $4.7\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ まで加圧した。重合開始剤（APS）の 0.88 重量％水溶液 5.4 ml を圧入すると、直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こった。 $3.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ まで圧力が降下したとき、 $3.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ の圧力を維持すべくTFEガスを 59 g 追加仕込みした。追加仕込みを終えると圧力降下が起こり、 $2.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ まで圧力降下したところで $2.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ の圧力を維持すべくTFEガスを 95 g 追加仕込みした。この追加仕込みを終えると圧力降下が起こり、 $1.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ まで圧力降下したところで $1.0\text{ kg f / cm}^2\text{ G}$ の圧力を維持すべくTFEガスをさらに 98 g 追加仕込みした。この追加仕込みを終えた時点で放圧し、重合を停止させた。なお、重合中には3時間ごとにAPSの 0.88 重量％水溶液を 5.4 ml ずつ圧入した。この結果として 5049 g の水性分散液をえた。

重合時間は17時間7分であった。また、えられた水性分散液の固形分濃度は 23.2 重量％で、pHは 8.3 であり、体積平均粒径は 191 nm 、体積平均粒径、固形分濃度、重合終了時に残存するPAVEから計算された水 1 ml 当たりの粒子数は 1.34×10^{14} 個であった。水性分散液中の金属成分含有量を表1に示す。

（5）汚染物質除去工程

前記（4）と同様の方法で反応スケールを約10倍とした重合でえた水性分散液 20 kg を 140 kg の水で希釈した。セラミックフィルター（U. S. FILTER社製、フィルター長さ： 836 mm 、フィルター孔径：

200 nm、マルチルーメン（レンコン型）内径：直径 4 mm × 12 穴、使用本数：10 本）の両側に加圧可能なタンク（容量 300 リットル）を 2 基もつ装置において、一方のタンク内に希釈した水性分散液を仕込んだ。その後、希釈した水性分散液を仕込んだタンクをチッ素ガスで 1.5 kgf/cm²G に加圧し、他方の空のタンクを 1.3 kgf/cm²G に加圧し、その差圧にてフィルター内に希釈させた水性分散液を通過させて濾過を行なった。一方のタンク中の水性分散液がなくなった時点で両タンクの圧力設定を逆にし、逆方向に水性分散液を移動させた。水性分散液が特定の濃度（エラストマー含有量 6.0 重量%）にまで濃縮されたのちに、再度水を 140 kg 添加した。この工程を 21 時間かけて 5 回繰り返した。計算された希釈倍率は 612 倍であった。最終的にえられた洗浄後の水性分散液は 84.3 リットルであり、エラストマー含有量は 6.0 重量%であった。また、アンモニアイオンメーターで測定したアンモニウムイオン濃度は 77 ppm であり、濾液の濃度から計算した乳化剤に基づくアンモニウムイオン濃度は 67 ppm、そのほかのアンモニウムイオン濃度は 10 ppm であった。

洗浄後の水性分散液中の金属成分含有量を表 1 に示す。

（6）凝析工程

（5）でえられた洗浄後の水性分散液 19.3 g を水 0.7 g で希釈し、PFA 製ビーカーに入れた凝析剤（MERCK 社製 Suprapur：半導体グレード HCl の 3.5% 水溶液）12 g に滴下し凝析を行なって、含水含フッ素エラストマーをえた。

(7) 水分分離工程

えられた含水含フッ素エラストマーを非水溶性溶剤(ダイキン工業(株)製のH C F C - 1 4 1 b) 1 4 gに攪拌しながら浸した。その後、上層の水、およびH C F C - 1 4 1 bを除去した。このことを3回繰り返して含水含フッ素エラストマー中の水分および未反応P A V Eを除去し、溶剤に膨潤したエラストマーをえた。使用した合計5 6 gのH C F C - 1 4 1 bを4 6 g回収した。その回収溶剤中には乳化剤が凝析剤によりカルボン酸に変化したものが0 . 0 2 8 g、さらに重合工程での未反応P A V E (1 . 2 9 0 g) のうち1 . 2 2 5 gが含まれていた。

(8) 乾燥工程

えられた溶剤を含むエラストマーを耐熱性H E P A フィルターを用いて庫内をクラス1 0 0の環境にしているオーブン中1 5 0℃で1 2時間乾燥を行なった。えられたポリマーの金属成分含有量を表1に示す。

[評価]

まず、本発明において用いる金属成分含有量の分析法について説明する。

金属分を測定するには最終的には液体中で測定し、超純水、分散液などはマイクロピペットを用い、1 0 μ lを直接フレイムレス原子吸光分光光度計(偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 Z - 8 1 0 0、(株)日立製作所製)に導入し、測定する。測定の検出限界を表1に示す。

フッ素ポリマー中の金属分は、1 p p m以上含むばあいには、測定する固体をまず白金製の蒸発皿(白金純度9 9 . 9 %)に入れ、電気炉によりポリマーを5 0 0℃

にて30分間灰化した後に残存する微量金属を高純度塩酸(35%)に溶解して、フレイムレス原子吸光分光光度計で吸光度を測定した。

含有金属量が1ppm以下の超微量のばあいには、WO 94/28394記載の測定方法を用いて測定した。具体的には、定量すべき金属を含む所定量のサンプルをキュベット内で約1000℃の灰化温度で約240秒間の灰化時間を含む灰化条件で灰化した後、そのままフレイムレス原子吸光分光光度計で吸光度を測定した。

なお上記の(4)でえられた水性分散液23.5gを水67.5gで希釈し、エラストマー含有量を6.0重量%にした。この希釈水性分散液を用いること以外は上記の(6)～(8)と同様に凝析、脱水、乾燥し、エラストマーをえた。えられたエラストマーの抽出アンモニウムイオン量は751ppbであった。

また、凝析剤として、3.5%試薬特級グレードHCl水溶液12gを用いること以外は上記の(6)～(8)と同様の凝析、脱水、乾燥し、エラストマーをえた。えられたエラストマーの金属含有量は、Fe 860ppb、Na 1070ppb、K 150ppbであった。

実施例2(PFAライニング容器などを用いることの効果)

重合槽内部の接液部(槽内、攪拌翼、温度計さや管)に厚さ200 μ mのPFAライニングを施した着火源をもたない3リットルの反応装置の中へ水1.5リットル、パーフルオロノナン酸アンモニウム($C_8F_{17}COONH_4$)15gを仕込んだ。つぎに重合槽内部から酸素を除去するため攪拌しながらTFE加圧、排出を繰り返し

行なった。槽内を 50℃ に温調後、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、TFE を圧入し、圧力 8 kgf/cm²G、混合ガス組成比 TFE/PMVE = 1 (mol%) に調整した。過硫酸アンモニウム (APS) 30 mg を 5 ml の純水に溶解し N₂ で圧入し、重合開始し、槽内圧力が 7 kgf/cm²G になると 1, 4-ジヨードパーフルオロブタンを圧入し、TFE/PMVE = 62/38 (mol%) の比率にてそれぞれのガスを追加し、元の圧力まで昇圧した。その後、圧力が 7 kgf/cm²G になる毎に同様の昇圧を繰り返した。さらに APS を 3 時間毎に 10 mg を 5 ml の純水に溶解し N₂ で圧入することを繰り返し 15 時間後に未反応ガスを排出し、重合を終了した。えられた水性分散液のエラストマー含有率は 27.1%、pH = 2.5 であった。えられた水性分散液中の金属含有量は、Fe : 70 ppb、Na : 4 ppb、K : 2 ppb 以下であった。えられたポリマーの金属成分含有量を表 1 に示す。

なお、ステンレススチール製の重合槽を用いたほかは上記と同様の方法にて重合を行なった。えられた水性分散液のエラストマー含有率は 26.8% で、pH は 2.7 であった。この水性分散液中の金属含有量は、Fe : 250 ppb、Na : 10 ppb、K : 6 ppb であった。

実施例 3 (水性分散液の洗浄方法の他の態様)

実施例 1 の (4) でえられた水性分散液 60 g をゲルセロファン半透膜に仕込み、純水 6 リットルにその半透膜を 24 時間浸したのち、新しい水に入れ替えた。この操作を 10 回繰り返した。アンモニアイオンメーターで

測定した水性分散液中のアンモニウムイオンは、40 ppbであった。

えられた水性分散液を実施例1の(6)～(8)と同様に処理し乾燥エラストマー13gをえた。そのエラストマーのアンモニウムイオン抽出量は80 ppbであった。

表 1

	金属成分含有量 (ppb)										NH ₄ ⁺ (ppm)
	Fe	Na	K	Cr	Ni	Cu	Ca	Mg	Zn	Al	
超純水	2	0.7	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-
乳化剤	8100	600	200	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl (半導体用)	4	4	1	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl (試薬特級)	70	790	160	-	-	-	-	-	-	-	-
HCFC - 141b	3	<1	<2	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<5	-
乳化重合後の分散液 (実施例 1)	120	3	<2	15	8	75	<1	<1	27	<5	3370
洗浄後の分散液 (実施例 1)	270	14	6	18	26	120	<1	8	70	<5	77
重合槽に PFA ライニングを設けた ばあいの分散液 (実施例 2)	70	4	<2	-	-	-	-	-	-	-	-
分散液の測定の出発限界	<1	<1	<2	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<5	-
半導体グレード HCl を用いて えたポリマー (実施例 1)	440	4	<5	38	20	360	8	15	50	5	-

単位: ppb - : 測定せず

実施例 4

(1) 乳化重合工程

内容量 6000 ml のステンレススチール製の耐圧反応槽にえられた超純水 2 リットル、乳化剤 ($C_7F_{15}COONH_4$) 20 g、pH 調節剤 (炭酸アンモニウム) 18 g を入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換したのち、600 rpm で攪拌下、50℃ に昇温し、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ (メチルビニルエーテル) の混合物 (TFE / PMVE = 20 / 80、モル比) を内圧が 12.0 kgf / cm^2 G まで圧入した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム (APS) の 186 mg / ml 水溶液 2 ml を窒素圧で圧入すると、直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こった。11.0 kgf / cm^2 G まで圧力が降下したとき、ジヨウ素化合物である $I(CF_2)_4I$ を 4.0 g 圧入し、ついで TFE を自圧にて 19.0 g、PMVE を 23.0 g プランジャーポンプにて圧入し、昇圧昇温を繰り返した。TFE および PMVE の合計仕込量が 430 g、511 g、596 g および 697 g に達した時点でヨウ素化合物である $ICH_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ を各 1.5 g 圧入した。なお、重合中には、反応開始後、12 時間毎に 35 mg / ml の APS 水溶液 2 ml を窒素ガスで圧入した。

重合反応開始から 34 時間後、TFE と PMVE の合計仕込み量が 860 g になった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 30.0 重量 % の水性分散液を得た。

(2) 凝析工程

(1) でえられた水性分散液 4.0 g を超純水 15.

7 g で希釈し、P F A 製ビーカーに入れた凝析剤（M E R C K 社製 S u p r a p u r : 半導体グレード H C l の 3 . 5 % 水溶液）12 g に滴下し凝析を行なって、含水含フッ素エラストマーをえた。

（３）乾燥工程

えられた溶剤を含むエラストマーを、フッ素樹脂（P F A）製フィルム上におき、耐熱性 H E P A フィルターを用いて庫内をクラス 100 の環境にしているオープン中 150℃ で 12 時間乾燥を行なった。えられたエラストマーのムーニー粘度（M L 1 + 10（100℃））は 61 であった。¹⁹F-NMR 分析の結果、このエラストマーのモノマー単位比は、T F E / P M V E = 60.3 / 39.7 であり、ヨウ素含量は 0.31 重量% であった。

得られたエラストマーの金属含有量を実施例 1 と同様にして調べた結果、F e = 80 p p b、C r = 10 p p b、N i = 10 p p b、C u = 100 p p b、N a = 560 p p b、K = 200 p p b、C a = 70 p p b、M g = 80 p p b、Z n = 40 p p b および A l = 140 p p b であり、合計 1290 p p b であった。

実施例 5

実施例 4 で得られたクリーン化されたフッ素系エラストマーを用い、表 2 に示す組成で 4 種類の架橋性エラストマー組成物を調製した。ここで用いる充填剤はいずれも金属含有量を低減させたものである。このエラストマー組成物を 160℃ 10 分間プレス架橋（一次架橋）し、ついで 180℃ 4 時間オープン架橋（二次架橋）してオーリング（A S - 568 A - 214）を作製した。

ついで、このＯ－リングに次の洗浄方法を順次施した。

(H_2SO_4 / H_2O_2 混合液での洗浄)

Ｏ－リング (AS-568A-214) を H_2SO_4 / H_2O_2 (1 / 1) 混合液を用いて 100℃ にて 15 分間洗浄したのち、50% HF 水溶液を用いて 25℃ にて 15 分間洗浄した。その後、超純水を用いて 100℃ にて 2 時間洗浄し、さらに 20 ml / 分高純度窒素ガス気流下 (容積 40 × 40 × 40 cm) 180℃ で 24 時間加熱して水分を除去した。このＯ－リングの常態 (25℃) 物性および圧縮永久歪みを JIS K6301 にしたがって測定した。結果を表 2 に示す。得られた最終製品の金属含有量を調べた。結果を表 3 に示す。

表 2

	含フッ素エラストマー組成物			
	A (透明)	B (黒系)	C (白系)	D (乳白色系)
フッ素系エラストマー(1) (g)	100	100	100	100
TAIC (2) (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
パーヘキサ2.5B (3) (g)	0.5	0.5	0.5	0.5
トーカブラック (4) (g)	—	10.0	—	—
1-FX (5) (g)	—	—	10.0	—
ルブロンLSF (6) (g)	—	—	—	25.0
常態物性 (25℃)	1.7	9.1	7.0	4.4
100%引張応力 (MPa)	10.2	22.1	20.8	18.0
引張強さ (MPa)	300	250	240	200
伸び (%)	65	82	77	70
硬度 (ShoreA)				
圧縮永久歪み (%)	13	13	17	15
200℃70時間				

(1) TFE/PMVE/IM 共重合体

(2) トリアリルソシアヌレート

(3) 日本油脂株式会社製2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサシ

(4) 東海カーボン株式会社製黒鉛化カーボンブラック トーカブラック # 3885

(5) 株式会社龍森製超高純度合成石英球状シリカ

(6) ダイキン工業株式会社製低分子量PTFE

表 3

金 属	含有量 (ppm)			
	A	B	C	D
Fe	1.0	3.0	0.3	0.3
Cr	0.1	0.5	2.0	0.1
Ni	0.1	2.0	0.3	0.1
Cu	0.1	1.0	8.0	0.1
Na	0.9	2.0	2.0	1.0
K	0.2	5.0	3.0	0.9
Ca	0.4	10.0	5.0	0.2
Mg	0.2	4.0	1.0	0.2
Al	0.1	9.0	2.0	0.6

また、得られた最終製品オーリングについて、以下に示す方法にて金属抽出量を調べた。結果を表4および表5に示す。ポリマーと充填剤ともにクリーン化されることによって、成形品自身の金属量をはじめて低減化できる。

(1) 予め充分洗浄したPFA製容器(フタ付き)に抽出用薬液を所定量入れる。

(2) 使用する抽出用薬液($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4/1)または50%HF)は、半導体用グレードを用いる。

(3) 試料オーリングをそれぞれの薬液中に浸漬($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合物では25℃14日間、50%HFでは25℃24時間)し、密封の後、所定の温度で保持する。その際試料を浸漬せず薬液のみで同様の保管をし

たものを対照とする。

(4) 任意の期間保管した後、薬液中の含有金属濃度を $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ については ICP-MS (セイコー電子(株)製の SPQ9000) で、50% HF では原子吸光測定装置 ((株)日立製作所製の Z-8000) で測定する。

(5) 次式により O-リングからの抽出金属を算出する。

$$\text{抽出金属量} = \left\{ \frac{(\text{浸漬した薬液中の金属濃度} - \text{浸漬しない薬液中の金属濃度})}{(\text{O-リング重量})} \right\} \times \text{浸漬に用いた薬液重量}$$

表 4 は $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液による金属抽出量を、表 5 は 50% HF による金属抽出量を示す。

表 4

金 属	抽 出 量 (ppb)				検 出 限 界 (ppb)
	A	B	C	D	
Fe	10	20	10	10	5
Ni	40	ND	10	400	0.9
Cu	3	2	8	2	0.1
Na	1	30	10	5	0.2
K	ND	ND	ND	ND	10
Ca	ND	ND	ND	ND	5
Mg	20	4	4	4	0.1
Al	3	2	4	10	0.1

表 5

金 属	抽 出 量 (ppb)				検出限界 (ppb)
	A	B	C	D	
Fe	5.0	50.0	20.0	9.0	5
Cr	3.0	ND	3.0	2.0	2
Ni	ND	ND	ND	ND	4
Cu	ND	ND	ND	ND	0.1
Na	1.0	ND	2.0	1.0	0.5
K	ND	ND	ND	1.0	0.7
Ca	ND	7.0	20.0	30.0	7
Mg	1.0	20.0	7.0	1.0	0.2
Zn	30.0	20.0	30.0	8.0	0.6
Al	ND	ND	ND	ND	2

実施例 6

(1) 乳化重合工程

着火源をもたない内容積 3 L のステンレススチール製オートクレーブに、純水 1 リットルおよび乳化剤として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を 10 g、pH 調節剤として炭酸アンモニウム 9 g を仕込み、系内を十分窒素ガスで置換し脱気した後、600 rpm で攪拌しながら、50℃ に昇温し、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）とテトラフルオロエチレン（TFE）の混合ガス（TFE / PMVE = 25 / 75 モル比）を内圧が 8.0 kgf / cm^2G になるように仕込んだ。ついで亜硫酸アンモ

ニウムの 34.3 mg / ml の濃度の水溶液を 10 ml と過硫酸アンモニウム (APS) の 135 mg / ml の濃度の水溶液 10 ml を順次それぞれ別々に窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、7.0 kgf / cm² G まで降下した時点で CF₂ = CF OCF₂ CF (CF₃) OCF₂ CF₂ CN (CNVE) 3 g を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が 8.0 kgf / cm² G になるように、TFE と PMVE を 4.7 g / 5.3 g の比でそれぞれ自圧にて圧入した。以後反応の進行に伴ない同様に TFE、PMVE を圧入し 7 ~ 8 kgf / cm² G のあいだで、昇圧、降圧を繰り返すとともに、重合の開始から 2.5 時間後と 5 時間後に亜硫酸アンモニウムの 34.3 mg / ml の濃度の水溶液 10 ml と APS の 13.5 mg / ml の濃度の水溶液 10 ml を順次それぞれ別々に窒素圧で圧入した。

重合の開始から 8 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が 70 g になった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 6.1 重量 % の水性分散体 1130 g を得た。

(2) 凝析工程

(1) でえられた水性分散体のうち 1000 g を水 3000 g で希釈し、3.5 重量 % 塩酸水溶液 2400 g 中に、攪拌しながらゆっくり添加した。添加後 5 分間攪拌した後、凝析物をろ別した。

(3) 水分分離工程

得られた含水含フッ素エラストマーをさらに 1 kg の HCF C-141b 中にあけ、5 分間攪拌し、再びろ別

した。この後このH C F C - 1 4 1 bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返した。

(4) 乾燥工程

60℃で72時間真空乾燥させ、58gのエラストマーを得た。

^{19}F N M R 分析の結果、このエラストマーのモノマー単位組成は、T F E / P M V E / C N V E = 5 7 . 3 / 4 . 1 . 5 / 1 . 2 モル % であった。

このエラストマーの金属成分含有量を実施例1と同様に調べた結果、F e = 1 8 0 p p b 、 C r = 3 0 p p b 、 N i = 1 1 0 0 p p b 、 C u = 2 6 0 p p b 、 N a = 1 7 6 0 p p b 、 K = 3 4 0 p p b 、 C a = 3 5 0 p p b 、 M g = 1 6 0 p p b 、 Z n = 2 4 0 p p b および A l = 3 0 p p b であり、合計 4 4 5 0 p p b であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、含フッ素エラストマーの金属成分含有量を内部から本質的に低減化することができ、さらに金属成分含有量が十分に低減された含フッ素エラストマーからなる成形品を提供することができる。

請求の範囲

1. 含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーを乳化重合させる際に金属化合物を配合しない含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
2. 金属化合物を用いない含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いるガス状のモノマーを除く原材料のうち少なくとも1つの原材料を、実質的に金属成分を含まない原材料とする含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
3. 含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が重合媒体用の水である請求の範囲第2項に記載の含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
4. 含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が凝析用の凝析剤である請求の範囲第2項に記載の含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
5. 含フッ素モノマーの重合、凝析、乾燥に用いる原材料が凝析してえられる含水含フッ素エラストマーから水分を分離する際に添加する該含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤である請求の範囲第2項に記載の含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
6. 含フッ素エラストマーの製造において、乳化液を弱アルカリ性に保持して含フッ素エラストマーの乳化重合を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
7. 含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を濾過して汚染物質を除去し

たのちに凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。

8. 含フッ素エラストマーの製造において、金属元素を含まない酸を用いて含フッ素エラストマーの乳化分散液の凝析を行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
9. 含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマーに、該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
10. 含フッ素エラストマーの製造において、含フッ素エラストマーの乳化分散液を凝析してえられる含水含フッ素エラストマー、または該含水含フッ素エラストマーに親和性を有する非水溶性溶剤を添加して水分を分離してえられるエラストマー凝析物を、清浄なガスを用いて乾燥させる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
11. 含フッ素エラストマーの製造において、エラストマー凝析物と接触する部分がフッ素樹脂製フィルムまたはポリエチレン製フィルムをラミネートした容器、フッ素樹脂製容器およびポリエチレン樹脂製容器を用いる請求の範囲第10項記載の含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
12. 請求の範囲第1項～第11項に記載の方法のうち少なくとも2つの方法からなる含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。
13. 金属化合物を用いない含フッ素エラストマーの製造

において、含フッ素モノマーの重合、凝析および乾燥に用いるすべての原材料に実質的に金属成分を含まない原材料を用い、乳化液、乳化分散液および凝析後の含水含フッ素エラストマーと接触する部分がフッ素樹脂またはポリエチレン樹脂で作製されているかまたはライニングされている装置を用い、かつ乾燥を清浄なガスを用いて行なう含フッ素エラストマーの金属含有量低減化方法。

14. 金属含有量が 50 ppm 以下の含フッ素エラストマー。
15. 金属含有量が 10 ppm 以下の含フッ素エラストマー。
16. 請求の範囲第 1 項～第 13 項のいずれかに記載の方法の 1 つまたは 2 つ以上を組合せてえられる金属含有量が 50 ppm 以下の含フッ素エラストマー。
17. 請求の範囲第 1 項～第 13 項のいずれかに記載の方法の 1 つまたは 2 つ以上を組合せてえられる金属含有量が 10 ppm 以下の含フッ素エラストマー。
18. テトラフルオロエチレン 40～90 モル%、式(1)：

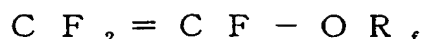


(式中、 R_f は炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 3～12 でかつ酸素原子を 1～3 個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル 10～60 モル%、および硬化部位を与える単量体 0～5 モル%からなる請求の範囲第 14 項に記載の含フッ素エラストマー。

19. ビニリデンフルオリド 30～90 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～40 モル%およびテトラフ

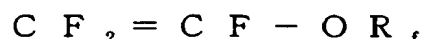
ルオロエチレン 0 ～ 30 モル % からなる請求の範囲第 14 項に記載の含フッ素エラストマー。

20. ビニリデンフルオリド 10 ～ 90 モル %、式 (1) :



(式中、 R_f は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 3 ～ 12 でかつ酸素原子を 1 ～ 3 個含むパーフルオロアルキル (ポリ) エーテル基) で表されるパーフルオロビニルエーテル 10 ～ 40 モル % およびテトラフルオロエチレン 0 ～ 80 モル % からなる請求の範囲第 14 項に記載の含フッ素エラストマー。

21. エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 40 ～ 90 モル %、式 (1) :



(式中、 R_f は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 3 ～ 12 でかつ酸素原子を 1 ～ 3 個含むパーフルオロアルキル (ポリ) エーテル基) で表されるパーフルオロビニルエーテル 10 ～ 60 モル %、および硬化部位を与える単量体 0 ～ 5 モル % からなり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 85 ～ 100 モル %、式 (2) :



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基)) 0 ～ 15 モル % からなる請求の範囲第 14 項に記載の含フッ素エラストマー。

22. 末端および／または側鎖にヨウ素および／または臭素を有するポリマー鎖を含む請求の範囲第18項～第21項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
23. ニトリル基を含む請求の範囲第18項～第21項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
24. 請求の範囲第14項～第23項のいずれかに記載の含フッ素エラストマーを含む組成物。
25. 請求の範囲第24項に記載の組成物からなる成形品。
26. 金属含有量が50 ppm以下である請求の範囲第25項に記載の成形品。
27. 金属含有量が10 ppm以下である請求の範囲第25項に記載の成形品。
28. 半導体製造装置用シール材である請求の範囲第25項～第27項のいずれかに記載の成形品。
29. 請求の範囲第25項～第28項のいずれかに記載の成形品が組み込まれた半導体製造装置。
30. 含フッ素ポリマーの製造において、重合用原材料および生成物と接触する部分がフッ素樹脂またはポリエチレン樹脂でライニングされた装置を用いる含フッ素ポリマーの金属含有量低減化方法。
31. フッ素樹脂でライニングされた装置が、重合槽およびそれに付属する攪拌翼、邪魔板などの重合装置、凝析装置、洗浄装置、乾燥装置、およびこれらの配管類である請求の範囲第30項に記載の含フッ素ポリマーの金属含有量低減化方法。
32. フッ素樹脂がテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体である請求の範囲第30項に記載の含フッ素ポリマーの金属含有量

低減化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y	JP, 9-500163, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 7 January, 1997 (07. 01. 97), Claims ; page 5, line 6 to page 6. line 22 ; page 10, lines 13 to 24 & WO, 9502634, A1 & EP, 708797, A1	14-20, 22-29 1-13, 21, 30-32		
X Y	WO, 97/08239, A1 (Morisei Kako Co., Ltd.), 6 March, 1997 (06. 03. 97), Claims	14-18, 20, 24-29 1-13, 19, 21-23, 30-32		
X Y	JP, 9-183812, A (Dyneon GmbH.), 15 July, 1997 (15. 07. 97), Claims ; page 2, right column, lines 22 to 28 ; page 3, left column, line 30 to right column, line 6 ; page 3, right column, line 43 to page 4, left column, line 12 & EP, 780403, A2 & US, 5861464, A	1-2, 14-18, 24-27 3-13, 19-23, 28-32		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 22 June, 1999 (22. 06. 99)		Date of mailing of the international search report 6 July, 1999 (06. 07. 99)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 51-31789, A (Dynamit Nobel AG.), 18 March, 1976 (18. 03. 76), Claims ; page 1, lower right column, lines 12 to 19 & US, 3997705, A	1-2, 4, 8 3, 5-7, 9-32
X Y	JP, 62-285906, A (Daikin Industries, Ltd.), 11 December, 1987 (11. 12. 87), Claims (Family: none)	1, 5, 9 2-4, 6-8, 10-32
X Y	JP, 55-29519, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 1 March, 1980 (01. 03. 80), Claims ; page 4, lower left column, line 10 to page 5, upper left column, line 16 (Family: none)	1, 6 2-5, 7-32
X Y	JP, 7-179508, A (Ausimont S.p.A.), 18 July, 1995 (18. 07. 95), Claims & EP, 648787, A1 & US, 5608020, A	1, 6 2-5, 7-32
X Y	JP, 1-197510, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 9 August, 1989 (09. 08. 89), Claims ; page 2, upper left column, line 9 to upper right column, line 17 (Family: none)	1 2-32
Y	JP, 37-12536, B1 (Imperial Chemical Industries PLC.), 31 August, 1962 (31. 08. 62), Claims	7
Y	JP, 59-59764, A (Daikin Industries, Ltd.), 5 April, 1984 (05. 04. 84), Claims ; page 2, upper right column, line 12 to lower left column, line 20 (Family: none)	21
Y	JP, 60-240713, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 29 November, 1985 (29. 11. 85), Claims ; page 3, upper right column, lines 2 to 11 ; page 5, upper right column, line 16 to lower right column, line 10 & CA, 1248292, A	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-500163, A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲, 第5 頁6行目-第6頁22行目, 第10頁13-24行目&WO, 95 02634, A1&EP, 708797, A1	14-20, 22-29 1-13, 21, 30- 32
X Y	WO, 97/08239, A1 (株式会社森清化工) 6. 3月. 1997 (06. 03. 97), 特許請求の範囲	14-18, 20, 24- 29 1-13, 19, 21- 23, 30-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-183812, A (デュネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97), 特許請求の範囲, 第2頁右欄22-28行目, 第3頁左欄30行目 -右欄6行目, 第3頁右欄43行目-第4頁左欄12行目&EP, 780403, A2&US, 5861464, A	1-2, 14-18, 24 -27 3-13, 19-23, 28-32
X Y	J P, 51-31789, A (ダイナミート・ノーベル・アクチエ ンゲゼルシャフト) 18. 3月. 1976 (18. 03. 76), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄12-19行目&US, 39977 05, A	1-2, 4, 8 3, 5-7, 9-32
X Y	J P, 62-285906, A (ダイキン工業株式会社) 11. 12月. 1987 (11. 12. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5, 9 2-4, 6-8, 10- 32
X Y	J P, 55-29519, A (旭硝子株式会社) 1. 3月. 1980 (01. 03. 80), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄10行目-第5頁左上欄16行目 (ファミリーなし)	1, 6 2-5, 7-32
X Y	J P, 7-179508, A (オーシモン ト エス. ピー. エ ー.) 18. 7月. 1995 (18. 07. 95), 特許請求の範囲&EP, 648787, A1&US, 560802 0, A	1, 6 2-5, 7-32
X Y	J P, 1-197510, A (大日本インキ化学工業株式会社) 9. 8月. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄9行目-右上欄17行目 (ファミリ ーなし)	1 2-32
Y	J P, 37-12536, B1 (イムペリアル. ケミカル. インダ ストリース. リミテッド) 31. 8月. 1962 (31. 08. 62), 特許請求の範囲	7
Y	J P, 59-59764, A (ダイキン工業株式会社) 5. 4月. 1984 (05. 04. 84), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄12行目-左下欄20行目 (ファミ リーなし)	21
Y	J P, 60-240713, A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) 29. 11月. 1985 (29. 11. 85), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄2-11行目, 第5頁右上欄16行 目-右下欄10行目&CA, 1248292, A	1-32

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)